



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 198 53 105 A 1

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 69/00
C 08 L 67/02
C 08 K 5/49

②① Aktenzeichen: 198 53 105.2
②② Anmeldetag: 18. 11. 1998
④③ Offenlegungstag: 25. 5. 2000

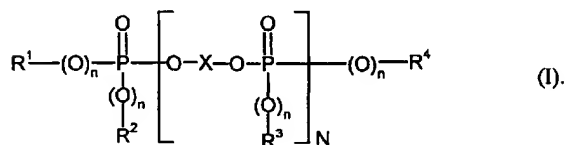
DE 198 53 105 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel,
Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Keller, Bernd,
47608 Geldern, DE; Wittmann, Dieter, Dr., 51375
Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen
⑤⑦ Thermoplastische Formmassen auf Basis Polycarbonat
und/oder Polyesterarbonat enthaltend mittels Masse-,
Lösungs- oder Masse-Suspension-Polymerisationsver-
fahren hergestelltes Pfropfpolymerisat und Phosphorver-
bindungen der allgemeinen Formel (I)



DE 198 53 105 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine deutlich verbesserte Reißdehnung, einen herausragenden Zug-E-Modul sowie ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten aufweisen.

In EP-A-0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfpfropcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Für bestimmte Einsatzzwecke ist das mechanische Eigenschaftsniveau und das Verarbeitungsverhalten dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

In der EP-A-0 704 488 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfpfropcopolymerisaten mit einer speziellen Pfpfropbasis in bestimmten Mengenverhältnissen beschrieben. Diese Formmassen weisen eine sehr gute Kerbschlagzähigkeit auf und können gegebenenfalls mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Elastizitätsbeanspruchung und dem geforderten Verarbeitungsverhalten ist das Eigenschaftsniveau nicht ausreichend.

US-P 5 061 745 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, Pfpfropcopolymerisat und Monophosphaten. Die Flüchtigkeit der Monophosphate kann zu starken Beeinträchtigungen des Verarbeitungsverhaltens führen.

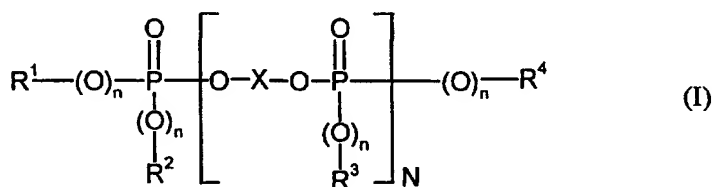
EP-A 755 977 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfpfropcopolymeren mit einem Kautschukgehalt <25% und oligomeren Phosphaten. Um ein gutes Spannungsrißverhalten zu erhalten, dürfen die Phosphat-Gehalte 8 Gew.-% nicht überschreiten. Ferner wird ausgeführt, daß Masse-ABS und Mischungen aus hochkautschukhaltigen Pfpfropcopolymer und SAN-Harz ähnliche mechanische und rheologische Eigenschaften haben. Zum Erreichen eines ausreichenden Flammenschutzes kann die eingesetzte Flammenschutzmittelmenge zu max. 8 Gew.-% zu gering sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Reißdehnung Spannungsrißbeständigkeit mit einem ausgezeichneten Verarbeitungsverhalten (wenig Oberflächenstörungen, Fließfähigkeit, geringe Anteile flüchtiger Komponenten) verbunden. Dieses Eigenschaftsniveau entspricht dem Trend nach immer dünneren und damit leichteren Gehäuseteilen. Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D (s.u.) und Pfpfropcopolymerisat, welches über Massepolymerisation erhältlich ist, enthalten, zu Formkörper mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen auf Basis Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat enthaltend mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfpfropcopolymerisat und Phosphor enthaltende Verbindungen als Flammenschutzmittel. Als Phosphor enthaltende Verbindungen werden die unten als Komponente D genannten Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- A. 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
 B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfpfropcopolymerisat von
 B.1 50 bis 99, vorzugsweise 65 bis 98 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
 B.2 50 bis 1, vorzugsweise 35 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpfropgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-10°C,
 C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat
 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 17 Gew.-Teile, Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅-bis C₆-Cycloalkyl, C₆-bis C₂₀-Aryl oder C₇-bis C₁₂-Aralkyl,
 n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

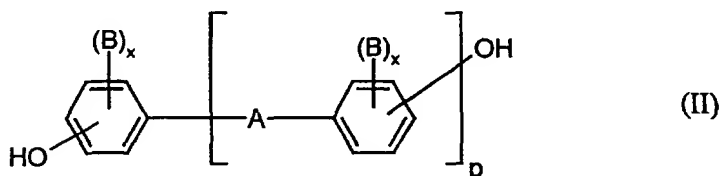
Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycar-

bonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

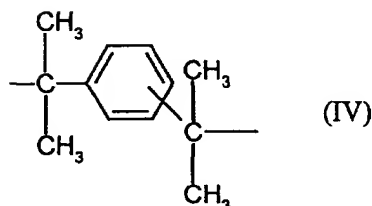
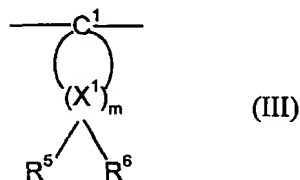
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonyldihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)



wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)



B jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%, und 10 Mol%, bezogen auf die Molsumme der jeweils

eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonen wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',-4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B umfaßt ein statistisches (Co)polymerisat aus Monomeren gemäß B.1.1 und/oder B.1.2, sowie einem mit dem statistischen (Co)polymerisat aus B.1.1 und/oder B.1.2 gepfropften Kautschuk B.2, wobei die Herstellung von B in bekannter Weise nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren erfolgt, wie z. B. in den US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 und US-4 239 863 beschrieben.

Beispiele für Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und t-Butylacrylat. Beispiele für Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)-Acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-,

Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk.

Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Alkylendiol-di-(meth)-acrylate, Polyester-di-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmalat und Diallylfumarat.

Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B wird erhalten durch Pfropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 95 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente 8.2, wobei die Pfropfpolymerisation nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren durchgeführt wird.

Wesentlich bei der Herstellung der kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B ist, daß die Kautschukkomponente B.2 vor der Pfropfpolymerisation im Gemisch der Monomeren B.1.1 und/oder B.1.2 in gelöster Form vorliegt. Die Kautschukkomponente B.2 darf also weder so stark vernetzt sein, daß eine Lösung in B.1.1 und/oder B.1.2 unmöglich wird, noch darf B.2 zu Beginn der Pfropfpolymerisation bereits in Form diskreter Teilchen vorliegen. Die für die Produkteigenschaften von B wichtige Teilchenmorphologie und zunehmende Vernetzung von B.2 bildet sich erst im Verlauf der Pfropfpolymerisation aus (siehe hierzu beispielsweise Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, S. 284 ff., 4. Auflage 1980).

Das statistische Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 liegt üblicherweise im Polymerisat B zu einem Teil auf dem Kautschuk B.2 auf oder eingetropft vor, wobei dieses Pfropfinischpolymerisat diskrete Teilchen im Polymerisat B ausbildet. Der Anteil des auf oder eingepfropften Copolymerisats aus B.1.1 und B.1.2 am gesamten Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 - also die Pfropfausbeute (= Gewichtsverhältnis der tatsächlich gepfropften Pfropfmonomeren zu den insgesamt verwendeten Pfropfmonomeren $\times 100$, angegeben in %) - sollte dabei 2 bis 40%, vorzugsweise 3 bis 30%, besonders bevorzugt 4 bis 20% betragen.

Der mittlere Teilchendurchmesser der resultierenden gepfropften Kautschukteilchen (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Bereich von 0,5 bis 5 μm , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 μm .

Neben der über Masse-Polymerisation hergestellten Pfropfpolymerisate können die erfindungsgemäßen Formmassen auch über Emulsionspolymerisation hergestelltes Pfropfpolymerisat enthalten. Die Beschreibung der Pfropfpolymerisate entspricht vorzugsweise derjenigen der über Massepolymerisation hergestellten, sind jedoch mittels Emulsionspolymerisation hergestellt.

Der mittlere Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert) der Pfropfgrundlage im Emulsionspfropfpolymerisat beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm . Der Gelanteil der Pfropfgrundlage beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%.

Das ABS-Pfropfpolymer ist besonders bevorzugtes "Emulsions-Pfropfpolymer".

Das Gewichtsverhältnis von mittels Massepolymerisation hergestelltes Pfropfpolymer gemäß Komponente B der vorliegenden Erfindung zu dem mittels Emulsionspolymerisation hergestellten Pfropfpolymer beträgt 100 : 0 bis 50 : 50, vorzugsweise 80 : 20 bis 60 : 40.

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z. B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Dirole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Dirole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z. B. gemäß DE-OS 19 00 270 und US-PS 36 92 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

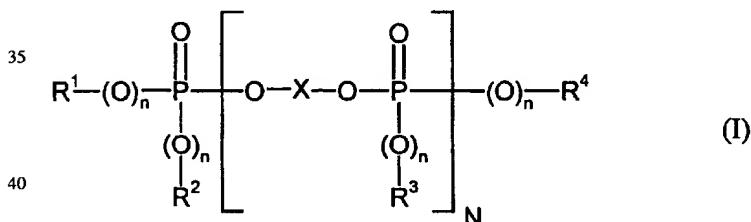
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1, 2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z. B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

Die Komponente D ist eine Phosphorverbindung der Formel (I)



In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen der Formel (II) ab. Bevorzugte Diphenole sind z. B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Als erfindungsgemäße Komponente D können Monophosphate ($\text{N} = 0$), Oligophosphate ($\text{N} = 1-30$) oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Formmassen liegt die Komponente D vorzugsweise als eine Mischung von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen, wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) vor, wobei die Mischung ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 6, aufweist.

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphin-oxid oder Trikresylphosphin-oxid. Für bestimmte Anwendungen, besonders dann wenn erhöhte Anforderungen an die Flammfestigkeit gestellt werden, sind Gehalte an Phosphorverbindungen D von mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise von 8,5 bis 17 Gew.-% erforderlich.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen

sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z. B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484–494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623–654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970–1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975–1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C , insbesondere von 50 bis 100°C . Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C , bevorzugt 70 bis 100°C , getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Anmattstatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN , TiO_2 , SnO_2 , WC , ZnO , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, ZrO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 , Eisenoxide, Na_2SO_4 , BaSO_4 , Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pffropfkautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammschutz-

mittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierte Transportbehälter
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

A. 1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,272, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

A.2

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,202, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

B.1

Pfropfpolymerisat von 84 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 16 Gew.-Teile vernetzten Polybutadienkautschuk, hergestellt durch Massepolymerisation.

DE 198 53 105 A 1

B.2 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

5

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

10

Komponente D

D.1 Triphenylphosphat (TPP) als Vergleich.

D.2 Mischung aus m-Phenyl-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyrolflex® RDP der Firma Akzo) und Triphenylphosphat (TPP) im Gewichtsverhältnis 3 : 1.

15

D.3 m-Phenyl-bis(di-phenyl-phosphat), Fyrolflex® RDP der Firma Akzo.

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o. g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

20

25

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

30

35

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

40

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

Die Bestimmung der Reißdehnung erfolgt nach ISO 527 Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig eingespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur 260°C) der Dimension $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ gemessen.

45

Der Gewichtsverlust wird durch thermogravimetrische Analyse (TGA) am Granulat bestimmt. Meßbedingungen: dynamisch, Heizrate 10 K/min. N_2 als Inertgas. Der Wert bei 280°C wird als Maß für den Anteil flüchtiger Komponenten und die Verarbeitungsstabilität herangezogen.

Zur Bestimmung der Verarbeitungsstabilität werden Prüfkörper der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ bei 260°C, 280°C und 300°C hergestellt. Die Verarbeitungsstabilität wird anhand der Oberflächenqualität beurteilt.

50

55

60

65

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2 (Vergleich)	3	4 (Vergleich)	5
Komponenten [Gew.-Teile]					
A.1	69,7	69,7	48,7	48,7	42,2
A.2	-	-	29,8	29,8	26,2
B.1	14,3	-	9,5	-	16,1
B.2	-	7,6	-	4,5	-
C	-	6,7	-	5,0	-
D.1	11,3	11,3	-	-	-
D.2	-	-	8,0	8,0	-
D.3					10,8
E	4,2	4,2	3,6	3,6	4,2
Eigenschaften					
Vicat B 120 [°C]	92	91	109	107	98
a _n Bindenaht [kJ/m ²]	8,7	7,3	44,9	39,2	9,2
MVR (240/5)/ISO 1133 [cm ³ /10 min]	19,3	15,7	19,6	19,4	24,2
UL 94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Zug-E-Modul [N/mm ²]	2458	2319	2657	2635	2678
Reißdehnung [%]	87,5	55,2	90,5	43,9	83,4
Gewichtsverlust TGA 280°C [%]	3,5	4,1	0,9	1,20	0,4
Verarbeitungs-Stabilität					
260°C	+	+	+	+	+
280°C	+	+/-	+	+/-	+
300°C	+	-	+	-	+

Es bedeuten: + keine Oberflächenstörungen

+/- geringe Oberflächenstörungen

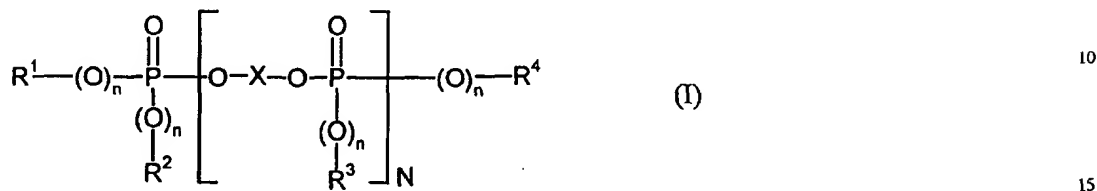
- starke Oberflächenstörungen

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1, 3 und 5 zeigen deutliche Eigenschaftsverbesserungen bei mechanischen Eigenschaften wie Reißdehnung und Bindenahtfestigkeit, höhere E-Moduli und eine signifikant höhere Verarbeitungsstabilität, die sich in einem reduzierten Masse-Verlust bei 280°C (TGA) und weniger Oberflächenstörung auf den Probekörper zeigt. Besonders ausgewogene Eigenschaftskombinationen zeigen dabei die Polycarbonat-ABS-Formmassen, die so-

wohl Masse-ABS (Komponente B) als auch Emulsion-ABS (eingebracht über Komponente E) enthalten.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen auf Basis Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat enthaltend mittels Masse-, 5
Lösungs- oder Masse-Suspension-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfropfpolymerisat und Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

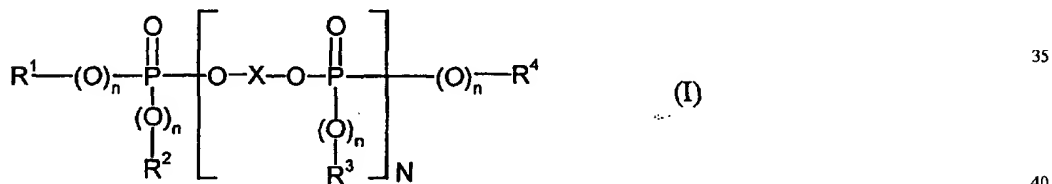
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl, 20

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

2. Thermoplastische Formmassen enthaltend 25
- A. 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
 - B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfropfpolymerisat von
 - B.1 0 bis 99 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf
 - B.2 0 bis 1 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^\circ\text{C}$, 30
 - C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat, und/oder Polyalkylenterephthalat,
 - D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl, 45

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

3. Formmassen nach Anspruch 1 und 2, welche 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat enthalten. 50
4. Formmassen nach Anspruch 1-3, welche 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 0 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C enthalten.
5. Formmassen nach Anspruch 1 bis 4, welche 1 bis 18 Gew.-Teile Phosphorverbindung gemäß Formel (I) enthalten. 55
6. Formmassen nach Anspruch 5, welche 8, 5 bis 17 Gew.-Teile Phosphorverbindung gemäß Formel (I) enthalten.
7. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei der Kautschukgehalt der Komponente B 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% beträgt.
8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische aus
 - B.1.1 Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole und/oder (Meth)Acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester und
 - B.1.2 ungesättigte Nitrile, (Meth)Acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren darstellen. 60
9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk. 65
10. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente B Masse-Pfropfpolymerisate und Emulsions-Pfropfpolymerisate enthalten.

DE 198 53 105 A 1

11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente D 10 bis 90 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphatverbindung der Formel (I) und 90 bis 10 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen) wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) enthalten.
12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
13. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche als Monophosphorverbindung der Formel (I) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid enthalten.
14. Formmassen gemäß einer der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente D m-Phenylen-bis(diphenyl-phosphat) enthalten.
15. Formmassen gemäß einer der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente D Diphenylisopropyliden-bis(diphenyl-phosphonat) enthalten.
16. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Flammenschutzmittels verschieden von Komponente D enthalten.
17. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.
18. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
19. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
20. Formkörper, herstellbar aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 18.